

WM

(19) Japanese Patent Office (JP)
(12) LAID-OPEN PATENTS GAZETTE (A)

(11) Laid-open patent application No.: H10-283851
5 (43) Laid-open date: 23rd October 1998

Indication of Technology

| | (51) | Int. Cl. ⁶ | ID code | JPO Ref. No. | FI | |
|----|------|-----------------------|---------|--------------|------------|---|
| 10 | | H01B 9/00 | | | | |
| | | C08L 27/22 | | | | |
| | | H01B 3/44 | | | | |
| | | | | | H01B 9/00 | C |
| | | | | | C08L 27/22 | |
| 15 | | | | | H01B 3/44 | D |

Examination request: Not requested
Number of claims: 2 OL
(Total 5 pages of Japanese)

20

(21) Application No.: H9-86502
(22) Application date: 4th April 1997

25 (71) Applicant: 000005290
The Furukawa Electric Co., Ltd.
2-6-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: H. Nomura
c/o The Furukawa Electric Co., Ltd.,
2-6-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

30 (72) Inventor: T. Tanaka
c/o The Furukawa Electric Co., Ltd.,
2-6-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

(54) [Title of the invention]

A DC electrical power cable and a connector part therefor

(57) [Abstract]

- 5 [Problem] To provide a DC electrical power cable and a connector part therefor, having not just a superior DC breakdown characteristic, but also superior characteristics for all forms of insulation breakdown during Imp application, polar inversion, and DC superposed with a reverse polarity Imp.
- [Means of Solution] The present invention provides for a DC power cable and a
10 connector part therefor having an insulating layer made of cross-linked polyolefin, characterized in that the said insulating layer comprises an ethylene-based copolymer which has a dibasic acid anhydride and at least one type of polar-group-containing monomer — which contains at least one type of carbonyl group, nitrile group or nitro group — as copolymer constituents, or a cross-linked structure of
15 resin components wherein a resin constituent comprising the said ethylene-based copolymer and another polyolefin-based resin are blended with 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane and a thiocarboxylic acid ester-based antioxidant as essential constituents.

[Scope of Patent Claims]

[Claim 1] A DC power cable having an insulating layer made of cross-linked polyolefin, characterized in that the said insulating layer comprises an ethylene-based copolymer which has a dibasic acid anhydride and at least one type of polar-group-containing monomer — which contains at least one type of carbonyl group, nitrile group or nitro group — as copolymer constituents, or a cross-linked structure of resin components wherein a resin constituent comprising the said ethylene-based copolymer and another polyolefin-based resin are blended with 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane and a thiocarboxylic acid ester-based antioxidant as essential constituents.

[Claim 2] A DC power cable connector part having an insulating layer made of cross-linked polyolefin, characterized in that the said insulating layer comprises an ethylene-based copolymer which has a dibasic acid anhydride and at least one type of polar-group-containing monomer — which contains at least one type of carbonyl group, nitrile group or nitro group — as copolymer constituents, or a cross-linked structure of resin components wherein a resin constituent comprising the said ethylene-based copolymer and another polyolefin-based resin are blended with 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane and a thiocarboxylic acid ester-based antioxidant as essential constituents.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The present invention relates to a DC power cable and connector part therefor having superior insulation breakdown characteristics during impulse application, polar inversion, and DC superposed with a reverse polarity impulse.

[0002]

[Prior Art] The insulator layers of rubber/plastic-insulated electrical power cables — whether used for DC or AC — are generally made by extruding a resin composition of a polyolefin blended with a prescribed quantity of cross-linking agent, antioxidant and the like on the outside of a conductor and cross-linking the polyolefin by subjecting it to a cross-linking process at a pressure of 10 kg/cm² and a temperature of 200 to 300°C. Dicumyl peroxide (abbreviated to DCP in the following) and the like have hitherto been used as the abovementioned organic peroxide. This DCP undergoes thermal decomposition at the cross-linking process step to produce a decomposition residue of acetophenone and the like. In cables for DC applications, such cross-linking decomposition residues reduce the bulk resistivity of the insulator layer and degrade the high-temperature DC breakdown performance, and facilitate the accumulation of charge in parts such as the

semiconductor layer around the outside of the insulator layer, thereby promoting the formation of a space charge and markedly impairing the breakdown voltage during polar inversion and DC superposed with a reverse polarity impulse.

5 [0003] Increasing the bulk resistivity of the insulator layer has been studied as a means of solving these problems, and proposals have been made for using a resin that is an ethylene-based copolymer which has a dibasic acid anhydride and at least one type of polar-group-containing monomer — which contains at least one type of carbonyl group, nitrile group or nitro group — as copolymer constituents (Unexamined Published Japanese Patent Application (JP-A) Nos. H5-298925, H5-298926, H5-298927 and H5-298928). An ethylene-based copolymer into which a polar group has been introduced, such as those mentioned above, can maintain a high insulation resistance even after it has been cross-linked with DCP, and can maintain good DC breakdown characteristics. Furthermore, since these polar groups trap electrical charges, they suppress the formation of a space charge when DC is applied and can also maintain a high polar inversion breakdown voltage.

15 [0004]

[Problems Addressed by the Invention] However, there has been a problem in that an electrical cable with a cross-linked ethylene-based copolymer wherein the abovementioned monomers which have polar groups are copolymerized has a reduced impulse breakdown voltage due to the effects of the polar groups. Also, when the cable is reheated during joint construction, the DCP decomposition residues can undergo secondary decomposition to produce water, and since this moisture markedly impairs the insulator breakdown characteristic by producing voids in the insulator layer, it has been necessary to take great care to ensure that no moisture is produced. The present invention has been made to solve these problems, and aims to provide a DC electrical power cable and a connector part therefor, having not just a superior DC breakdown characteristic, but also superior characteristics for all forms of insulation breakdown during Imp application, polar inversion, and DC superposed with a reverse polarity Imp.

25 [0005]

[Means of Solving the Problems] Specifically, to achieve the abovementioned objectives, the invention of Claim 1 (referred to as the first invention in the following) of the present invention provides for a DC power cable having an insulating layer made of cross-linked polyolefin, characterized in that the said insulating layer comprises an ethylene-based copolymer which has a dibasic acid anhydride and at least one type of polar-group-containing monomer — which contains at least one type of carbonyl group, nitrile group or nitro group — as copolymer constituents, or a cross-linked structure of resin components wherein a

resin constituent comprising the said ethylene-based copolymer and another polyolefin-based resin are blended with 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane and a thiocarboxylic acid ester-based antioxidant as essential constituents.

5 [0006] The invention of Claim 2 (referred to as the second invention in the following) provides for a DC power cable connector part having an insulating layer made of cross-linked polyolefin, characterized in that the said insulating layer comprises an ethylene-based copolymer which has a dibasic acid anhydride and at least one type of polar-group-containing monomer — which contains at least one type of carbonyl group, nitrile group or nitro group — as copolymer constituents,
10 or a cross-linked structure of resin components wherein a resin constituent comprising the said ethylene-based copolymer and another polyolefin-based resin are blended with 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane and a thiocarboxylic acid ester-based antioxidant as essential constituents.

[0007]

15 [Modes of Implementation of the Invention] The present invention is described in detail in the following. In the present invention, an ethylene-based copolymer which has a dibasic acid anhydride (called (B) in the following) and at least one type of polar-group-containing monomer (called (A) in the following) —containing at least one type of a carbonyl group, nitrile group or nitro group — as copolymer
20 constituents, or a mixture of the said ethylene-based copolymer and another polyolefin-based resin, is used as the resin constituent. As the abovementioned ethylene-based copolymer it is possible to use any of the following: a multiple ethylene-based random copolymer of ethylene, (A) and (B); an ethylene-based
38 47 copolymer of (B) graft polymerized to a copolymer of ethylene and (A); or an
25 ethylene-based copolymer of (A) and (B) graft polymerized to polyethylene. Low-density polyethylene, ultra-low-density polyethylene, straight-chain low-density polyethylene and the like can be used as the abovementioned polyethylene to which (A) and (B) are graft polymerized.

[0008] Examples of polar-group-containing monomers that can be used include
30 ethyl acrylate, vinyl acetate, methylvinylketone, and 2-nitrostyrene. Of these, monomers such as ethyl acrylate that contain a carbonyl group are suitable because they are highly effective at increasing the bulk resistivity. A suitable dibasic acid anhydride is maleic acid anhydride, which is not only highly effective at increasing the bulk resistivity but is also advantageous in terms of cost. If the content of (A) in
35 the ethylene-based copolymer is from 0.001 to 0.05 wt% and the total content of (A) and (B) is from 0.002 to 0.2 wt%, a high bulk resistivity and a sufficient insulator resistance are obtained, which is preferable. It is not possible to obtain an adequate DC breakdown characteristic when the content is below this range, and

when the content is above this range the polar groups make an excessive contribution so that the reduction of impulse breakdown value cannot be suppressed even when a thiocarboxylic acid ester-based antioxidant is used. Other polyolefin-based resins that can be used in addition include ethylene-propylene copolymers, ethylene-acrylic acid copolymers, ethylene-vinyl acetate copolymers, ethylene-styrene copolymers and ethylene-propylene-diene-based tertiary copolymers. The blending ratios of the other polyolefin-based resins may be suitably adjusted within the range where they do not impair the characteristics, which is roughly 0 to 80 wt% of the resin constituents.

[0009] The resin components in the present invention include the addition of 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane and a thiocarboxylic acid ester-based antioxidant to the abovementioned resin constituent as essential constituents. The 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane functions as a cross-linking agent which cross-links the resin constituents that make up the insulator layer of the electrical cable and the insulator layer of the electrical cable connector part. By choosing 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane as the cross-linking agent, it is possible to maintain an adequately high Imp breakdown voltage by suppressing the reduction of Imp breakdown voltage caused by the cross-linked polar groups when a resin containing polar groups is used. Also, since the decomposition residues of the cross-linking agent are thermally stable, secondary decomposition is unlikely to occur when it is reheated during joint formation, and it is unlikely that water — which causes voids — will be produced in the insulator layer. Accordingly, it is possible to maintain a favourable insulator breakdown characteristic. The amount of 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane blended in is preferably from 0.1 to 10 parts by weight, and more preferably 2.1 to 5 parts by weight with respect to 100 parts by weight of resin constituent. If the blended amount is too little then the heat resistance is found to decrease because insufficient cross-linking is achieved, and if it is too great the cross-linking runs to excess during cable production and scorching occurs which impairs the electrical characteristics of the cable.

[0010] The antioxidant in the present invention performs the function of preventing problems such as degradation of the resin constituents by oxidation, thermal decomposition, thermal coloration, and contact degradation due to heavy metals under severe conditions. To realize the aim of the present invention in suppressing the reduction of Imp breakdown voltage, it is necessary to use a thiocarboxylic acid ester-based antioxidant. Note that the number of carbon atoms in the alkyl group bonded to the carboxylic acid sulphur atom is preferably 8 or more from the viewpoint of miscibility with the resin constituents. A typical antioxidant for this purpose is bis[2-methyl-4-(3-n-alkyl (C₁₂ or C₁₄)

31-32
40-41
49-50

45, 46
54 55

36
37

10

43, 44

45, 46 52, 53

15

20

26, 27
34-35

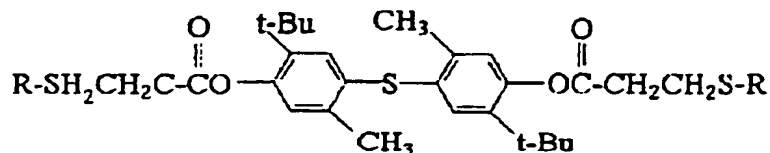
30

35

thiopropionyloxy}-5-t-butylphenyl] sulphide, which is shown in Formula 1. Commercial products containing this antioxidant as a principal constituent include Adekasutabu AO-23, which is made by Asahi Denka KK.

[0011]

5 [Formula 1]



(R = C₁₂ or C₁₄)

[0012] The amount of antioxidant blended in is preferably from 0.1 to 1 part by weight and more preferably 0.1 to 0.7 parts by weight with respect to 100 parts by weight of resin constituent. With this amount blended in, the thermal ageing characteristics are sufficient, and the favourable electrical characteristics of the cable are maintained without reducing the bulk resistivity of the insulator layer. If less than 0.1 parts by weight of the antioxidant are blended in, the insulator layer has insufficient resistance to degradation of the insulator layer by oxidation, thermal decomposition, thermal coloration and the like, and with more than 1 part by weight the cross-linking reaction is likely to be impeded, which tends to reduce the degree of cross-linking in the insulator layer, so neither of these cases is desirable.

[0013] Although the abovementioned specific organic peroxide and antioxidant are blended with the resin composition for the formation of an insulator layer in the present invention as essential constituents thereof, other additives may also be blended in as necessary. Other additives that can be blended in include slip additives, fillers, fire retardants, antistatic agents, copper damage prevention agents and heat-sealing agents.

24 38/25 [0014] An electrical cable according to the present invention is produced by a hitherto known method. The process of cross-linking the insulator layer can be implemented by a method whereby a cable core is formed by simultaneously extruding the insulator layer — using the said resin composition as the raw material — with the inner semiconductor layer and outer semiconductor layer around the outside of the conductor, then heating it in a cross-linking zone to cross-link the inner semiconductor layer and outer semiconductor layer along with the insulator layer. A temperature in the range from 200 to 280°C may be selected in the cross-linking zone.

[0015] Also, an electrical cable connector part according to the present invention is produced by different methods according to the mode of connection: when moulding the insulator, an insulator tape is produced by extrusion moulding in the

tape moulding method, and in the extrusion moulding method it can be produced by extrusion moulding using a die; in methods using a reinforced insulator block it is produced by a moulding method involving the use of a die mould.

- 5 [0016] For example, in the extrusion moulding method, the ends of the electrical cables are processed by cutting them to roughly conical shapes, after which the end parts are made to face each other, the conductors are connected together and the inner semiconductor layer is moulded, after which an extrusion-moulded non-cross-linked insulator layer is formed. It is then heated under pressure to cross-link the non-cross-linked insulator layer, resulting in the electrical cable connector part.
- 10 The heating temperature is normally selected in the range from 170 to 280°C, and although the heating time varies according to the heating temperature, it can be selected in the range from 5 hours to 20 hours.

[0017]

- 15 [Embodiments] Specific embodiments of the present invention are described below, although the present invention is not limited to the examples described in the following.

- [0018] (Embodiments 1-2; comparative examples 1-2) Cross-linkable resin compositions were obtained in pellet form by blending organic peroxide and antioxidant in the proportions shown in Table 1 with 100 parts by weight of a
- 20 polar-group-grafted polyethylene (**).

30 51, 42, 48
33 251 147
39
25
24, 56

** An ethylene-based copolymer obtained by the graft polymerization of acrylic acid ester and maleic anhydride with a low-density polyolefin (density 0.920 g/cm³; melt flow rate 1.0g/10 minutes). The content of carboxylic acid in the ethylene-based copolymer is 0.1 wt%, and the content of maleic anhydride is 0.01 wt%.

- 30 [0019] A conductor of cross-sectional area 100 mm² was coated with three simultaneously-extruded layers — an inner semiconductor layer of thickness 0.7 mm, an insulator layer of thickness 3.5 mm using a resin composition shown in Table 1, and an outer semiconductor layer of thickness 0.7 mm — to obtain a cable core. The cable core was then cross-linked by heating it under pressure with a nitrogen gas pressure of 10 kg/cm² and a temperature of 270°C. A metal shielding layer and a sheath layer were then provided in the usual way to produce the DC electrical power cables of embodiments 1-2 and comparative examples 1-2.

- 35 [0020] (Evaluation) The power cables obtained by embodiments 1-2 and comparative examples 1-2 were subjected to the following insulator breakdown tests while passing sufficient current through them to raise their conductor temperature to 90°C, and the amount of moisture produced after reheating was measured. The results are shown in conjunction with Table 1.

[0021] Negative-polarity Imp breakdown voltage: The breakdown voltage of an electrical power cable of effective length 8 m was measured by applying a negative-polarity Imp with a start voltage of 200 kV which was further increased by stepping up in the ratio 20 kV/3 times.

- 5 [0022] DC breakdown voltage: The breakdown voltage of an electrical power cable of effective length 8 m was measured by applying a DC breakdown voltage with a start voltage of 60 kV which was further increased by stepping up in the ratio 10 kV/10 minutes.

- 10 [0023] DC superposed with a reverse polarity Imp breakdown voltage: The breakdown voltage of an electrical power cable of effective length 8 m was measured by applying an Imp voltage with a start voltage of 50 kV which was further increased by stepping up in the ratio 20 kV/3 times, and superposing a reverse-polarity DC voltage of 35 kV/mm.

- 15 [0024] Sheets measuring $50 \times 50 \times 10$ mm were also produced with the resin compositions shown in table 1, and were pressed at 170°C for 30 minutes to obtain cross-linked sheets of the same dimensions. These cross-linked sheets were reheated to 160°C for 9 hours, and the amount of moisture produced was determined by the Karl Fischer method.

[0025]

[Table 1]

| | Embodiments | | Comparative examples | |
|---|-------------|-----|----------------------|-----|
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Resin components (parts by weight): | | | | |
| Polar group graft copolymer | 100 | ← | ← | ← |
| 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane *1 | 2.0 | 2.0 | — | — |
| Dicumyl peroxide | — | — | 2.0 | 2.0 |
| Thiocarboxylic acid ester-based antioxidant *2 | 0.7 | 0.5 | 0.5 | — |
| 4,4-thiobis(3-methyl-6-t-butylphenol) *3 | — | — | — | 0.3 |
| Cable characteristics: | | | | |
| Degree of cross-linking in insulator (%) | 84 | 85 | 83 | 84 |
| Negative-polarity Imp breakdown voltage (kV/mm, 90°C) | 211 | 217 | 189 | 154 |
| DC breakdown voltage (kV/mm, 90°C) | 223 | 229 | 191 | 191 |
| DC superposed with a reverse polarity Imp breakdown voltage (kV/mm, 90°C) | 183 | 189 | 174 | 146 |
| Amount of moisture produced during reheating (ppm) | 198 | 196 | 425 | 430 |

*1 *Perhexa* 2.5B, produced by Nihon Yushi KK

*2 An antioxidant whose principal constituent is bis[2-methyl-4-{3-n-alkyl (C₁₂ or C₁₄) thiopropionyloxy}-5-t-butylphenyl] sulphide; *Adegasutabu* AO-23 produced by Asahi Denka Kogyo KK

*3 *Nokurakku* 300R made by Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

[0026] Since the resin compositions of embodiments 1-2 use 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane as a cross-linking agent and a thiocarboxylic acid ester-based antioxidant as the antioxidant, an electrical cable in which the insulator layer is made by cross-linking this resin composition has a favourable DC breakdown characteristic and negative-polarity Imp breakdown characteristic, and produces little moisture when reheated after cross-linking. On the other hand, although the resin composition of comparative example 1 uses the same resin constituent as embodiments 1-2 and is blended with a thiocarboxylic acid ester-based antioxidant as the antioxidant, it uses dicumyl peroxide as the cross-linking agent and consequently has an impaired DC breakdown characteristic and negative-polarity

Imp breakdown characteristic, and produces a lot of moisture when reheated after cross-linking. Also, since the cross-linkable resin composition of comparative example 2 uses dicumyl peroxide as the cross-linking agent and uses an antioxidant other than a thiocarboxylic acid ester as the antioxidant, it has an impaired DC
5 breakdown characteristic and negative-polarity Imp breakdown characteristic, and produces a lot of moisture when reheated after cross-linking.

[0027]

[Advantages of the Invention] The resin compositions used in the electrical power cable and electrical power cable connector of the present invention use 2,5-
10 dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane as a cross-linking agent and a thiocarboxylic acid ester-based antioxidant as the antioxidant. Consequently, the insulation layers of electrical power cables and electrical power cable connectors obtained by cross-linking this resin composition not only have a superior DC breakdown characteristic, but also have superior characteristics for all forms of insulation
15 breakdown during Imp application, polar inversion, and DC superposed with a reverse polarity Imp.

Translator's Report/Comments

Your ref: Order No. 95

Your order of (date): 4/5/99

In translating the above text we have noted the following apparent errors/unclear passages which we have corrected or amended

| Page/para/line* | Comment |
|---------------------------|--|
| Filing info | The filing information is continued on the last page of the source text, but has been brought together at the beginning of the translation. |
| Col 4/Line 37 and Table 1 | The term <i>Adekasutabu</i> is a direct phonetic transcription of the Japanese, for which no English equivalent can be found. |
| Col 6/line 1 | "cm ³ " has been read as "g/cm ³ ". |
| Table 1 | <p>There is a closing bracket missing in row 6 of the table ("4,4-thiobis...")</p> <p>The terms <i>Perhexa</i> and <i>Nokurakku</i> are direct phonetic transcriptions of the Japanese, for which no English equivalents can be found.</p> |

* This identification refers to the source text. Please note that the first paragraph is taken to be, where relevant, the end portion of a paragraph starting on the preceding page. Where the paragraph is stated, the line number relates to the particular paragraph. Where no paragraph is stated, the line number refers to the page margin line number.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 8 3 8 5 1

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 1 0 月 2 3 日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H01B 9/00

C08L 27/22

H01B 3/44

H01B 9/00

C

C08L 27/22

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 9 - 8 6 5 0 2

(22) 出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 4 月 4 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 2 9 0

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 野村 浩幸

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 田中 俊哉

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古

河電気工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 直流電力ケーブルおよびその接続部

(57) 【要約】

【課題】 直流破壊特性だけでなく、Imp 印可時、極性反転時および直流逆極性 Imp 重畳時のすべての絶縁破壊特性に優れた直流電力ケーブルおよびその接続部を提供する。

【解決手段】 架橋ポリオレフィン系樹脂製の絶縁体層を有する直流電力ケーブルおよびその接続部において、前記絶縁体層が、カルボニル基、ニトリル基、ニトロ基の少なくとも 1 種を含有する極性基含有単量体の少なくとも 1 種と二塩基酸無水物を共重合成分として有するエチレン系共重合体、もしくは前記エチレン系共重合体と他のポリオレフィン系樹脂からなる樹脂成分に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ヒープチルパーオキシ)ヘキササンとチオカルボン酸エステル系酸化防止剤を必須成分として配合した樹脂組成物の架橋体からなることを特徴とする直流電力ケーブルおよびその接続部を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋ポリオレフィン系樹脂製の絶縁体層を有する直流電力ケーブルにおいて、前記絶縁体層が、カルボニル基、ニトリル基、ニトロ基の少なくとも1種を含有する極性基含有単量体の少なくとも1種と二塩基酸無水物を共重成分として有するエチレン系共重合体、もしくは前記エチレン系共重合体と他のポリオレフィン系樹脂からなる樹脂成分に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサンとチオカルボン酸エステル系酸化防止剤を必須成分として配合した樹脂組成物の架橋体からなることを特徴とする直流電力ケーブル。

【請求項2】 架橋ポリオレフィン系樹脂製の絶縁体層を有する直流電力ケーブル接続部において、前記絶縁体層が、カルボニル基、ニトリル基、ニトロ基の少なくとも1種を含有する極性基含有単量体の少なくとも1種と二塩基酸無水物を共重成分として有するエチレン系共重合体、もしくは前記エチレン系共重合体と他のポリオレフィン系樹脂からなる樹脂成分に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサンとチオカルボン酸エステル系酸化防止剤を必須成分として配合した樹脂組成物の架橋体からなることを特徴とする直流電力ケーブル接続部。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インパルス印加時、極性反転時および直流逆極性インパルス重畳時の絶縁破壊特性に優れた直流電力ケーブルおよびその接続部に関する。

【0002】

【従来の技術】交流、直流を問わず電力送電用のゴム・プラスチック絶縁電力ケーブルの絶縁体層は、一般にポリオレフィンに架橋剤、酸化防止剤などを所定量配合した樹脂組成物を導体の外側に押出成形し、これを圧力10kg/cm²程度、温度200~300℃の条件で架橋処理してポリオレフィンを架橋させることにより形成されている。従来より、上記の有機過酸化化物としては、ジクミルパーオキサイド(以下、DCPと略す)などが用いられている。このDCPは架橋処理の過程で熱分解してアセトフェノンなどの分解残渣を生成する。直流用途のケーブルにおいては、このような架橋分解残渣は絶縁体層の体積固有抵抗を低下させ、高温における直流破壊性能を低下させるとともに、絶縁体層外周の半導電層などにおいて電荷が蓄積しやすくなって空間電荷の形成を助長し極性反転時や直流逆極性Imp重畳時に著しく耐圧を低下させる。

【0003】これらの問題を解消するためには絶縁体層の体積固有抵抗を高めることが検討されており、そのための樹脂として、カルボニル基、ニトリル基、ニトロ基の少なくとも1種を含有する極性基含有単量体の少なく

とも1種と二塩基酸無水物を共重成分として有するエチレン系共重合体を用いることが提案されている(特開平5-298925号、特開平5-298926号、特開平5-298927号、特開平5-298928号)。上記のような極性基を導入したエチレン系共重合体は、DCPで架橋した後であっても絶縁抵抗を高く保つことができ、高い直流破壊特性を保つことができる。さらに、これらの極性基は電荷をトラップするため、直流印加時の空間電荷形成を抑制し極性反転耐圧も高い値を保つことができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述した極性基を有する単量体を共重合したエチレン系共重合体の架橋体を絶縁体を使用した電力ケーブルは、極性基の影響でインパルス耐圧値が低下してしまうという問題があった。また、ジョイント施工時のケーブル再加熱によって、DCPの分解残渣が二次分解を起こして水を生成することがあるが、この水分は絶縁体層中にボイドを発生させて絶縁破壊特性を著しく低下させる原因となるので、水分を発生させないために細心の注意が必要であった。本発明はこれらの問題を解決するためになされたもので、直流破壊特性だけでなく、Imp印加時、極性反転時および直流逆極性Imp重畳時のすべての絶縁破壊特性に優れた直流電力ケーブルおよびその接続部を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、上記目的を達成するために、本発明の請求項1の発明(以下、第1発明ともいう)では、架橋ポリオレフィン系樹脂製の絶縁体層を有する直流電力ケーブルにおいて、前記絶縁体層が、カルボニル基、ニトリル基、ニトロ基の少なくとも1種を含有する極性基含有単量体の少なくとも1種と二塩基酸無水物を共重成分として有するエチレン系共重合体、もしくは前記エチレン系共重合体と他のポリオレフィン系樹脂からなる樹脂成分に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサンとチオカルボン酸エステル系酸化防止剤を必須成分として配合した樹脂組成物の架橋体からなることを特徴とする直流電力ケーブルが提供される。

【0006】さらに、請求項2の発明(以下、第2発明ともいう)では、架橋ポリオレフィン系樹脂製の絶縁体層を有する直流電力ケーブル接続部において、前記絶縁体層が、カルボニル基、ニトリル基、ニトロ基の少なくとも1種を含有する極性基含有単量体の少なくとも1種と二塩基酸無水物を共重成分として有するエチレン系共重合体、もしくは前記エチレン系共重合体と他のポリオレフィン系樹脂からなる樹脂成分に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサンとチオカルボン酸エステル系酸化防止剤を必須成分として配合した樹脂組成物の架橋体からなることを特徴とする直

流電力ケーブル接続部が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、樹脂成分として、カルボニル基、ニトリル基、ニトロ基の少なくとも1種を含有する極性基含有単量体の少なくとも1種（以下（A）と称す）と二塩基性酸無水物（以下（B）と称す）を共重成分として有するエチレン系共重合体、もしくは前記エチレン系共重合体と他のポリオレフィン系樹脂との混合物を用いる。前記エチレン系共重合体は、エチレンと（A）と（B）との多元エチレン系ランダム共重合体；エチレンと（A）との共重合体に（B）をグラフト重合したエチレン系共重合体；ポリエチレンに（A）と（B）とをグラフト重合したエチレン系共重合体のいずれを用いてもよい。（A）と（B）がグラフト重合される上記のポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどが挙げられる。

【0008】極性基含有単量体としては、例えば、アクリル酸エチル、酢酸ビニル、メチルビニルケトン、2-ニトロスチレンなどを挙げることができる。中でもアクリル酸エチルのようにカルボニル基を含有する単量体は、体積固有抵抗を増大させる効果が大いなので好適である。二塩基性酸無水物としては、体積固有抵抗増大の効果が大きく、コスト面でも有利な無水マレイン酸が好適である。エチレン系共重合体における（A）の含有量は0.001～0.05重量%、かつ、（A）と（B）の含有量の合計が0.002～0.2重量%であると、高い体積固有抵抗と十分な絶縁抵抗値を得る点で好ましい。含有量がこの範囲を下回る場合には十分な直流破壊特性を得ることができず、また、この範囲を超える場合には極性基が過大に付与されるため、チオカルボン酸エステル系の酸化防止剤を用いてもインパルス破壊値の低下を押さえることができない。また、他のポリオレフィン系樹脂としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-スチレン共重合体、およびエチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体等を併せて使用することができる。他のポリオレフィン系樹脂の配合割合は、特性を損なわない範囲で適宜調整すればよいが、樹

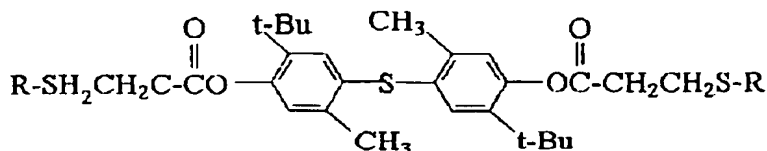
脂成分の0～80重量%程度である。

【0009】本発明における樹脂組成物は、上記樹脂成分に2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサンとチオカルボン酸エステル系酸化防止剤とを必須成分として含有する。2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサンは、電力ケーブルの絶縁体層および電力ケーブル接続部の絶縁体層を構成する樹脂成分を架橋させる架橋剤の機能を果たす。架橋剤として2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサンを選ぶと、極性基を含有する樹脂を用いた場合であっても、架橋後の極性基の影響による1mp耐圧値の低下を抑制して十分な1mp耐圧値を維持することができる。また、本架橋剤の分解残渣は熱的に安定であるため、ジョイント時の再加熱による二次分解を起こしにくく、絶縁層中のボイドの原因となる水を生成し難い。したがって、絶縁破壊特性を良好に維持することができるのである。2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサンの配合量は、樹脂成分100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.1～5重量部である。配合量が少なすぎると十分な架橋度が得られないために耐熱性の低下がみられ、多く配合しすぎるとケーブル製造時に架橋が進みすぎて焼けが発生し、ケーブルの電気特性を低下させる。

【0010】本発明における酸化防止剤は、樹脂成分の酸化劣化、熱分解、熱着色、過酷な条件下での重金属による接触劣化、などを防止する機能を果たす。本発明の目的である1mp耐圧値の低下を抑制するためには、チオカルボン酸エステル系の酸化防止剤を用いることが必要である。なお、チオカルボン酸の硫黄原子に結合するアルキル基の炭素数は、樹脂成分との相溶性の観点から8以上であることが好ましい。この酸化防止剤の代表として、化1に示すビス〔2-メチル-4-〔3-*n*-アルキル（ C_{12} または C_{14} ）チオプロピオニルオキシ〕-5-*t*-ブチルフェニル〕スルフィドが挙げられる。この酸化防止剤を主成分として含有する市販品としては、旭電化（株）製のアデカスタブAO-23などがある。

【0011】

【化1】



（R： C_{12} または C_{14} ）

【0012】酸化防止剤の配合量は、樹脂成分100重量部に対して、0.1～1重量部であることが好ましく、さらに0.1～0.7重量部が好ましい。この配合量であれば熱老化特性も十分にあり、絶縁体層の体積固

有抵抗値も低下せず、ケーブルの電気特性が良好に維持される。酸化防止剤の配合量が0.1重量部未満であると絶縁体層の酸化劣化、熱分解、熱着色などの防止効果が十分ではなく、また、1重量部を越えると架橋反応を阻害し易く、絶縁体層の架橋度が低くなる傾向があるの

で、いずれも好ましくない。

【0013】本発明において絶縁体層を形成するための樹脂組成物には、上記の特定の有機過酸化物、酸化防止剤が必須成分として配合されるが、これらのほかに必要に応じて他の添加剤を配合することができる。配合できる他の添加剤としては、滑剤、充填剤、難燃剤、帯電防止剤、銅害防止剤、熱融着剤などが挙げられる。

【0014】本発明の電力ケーブルは、従来公知の方法により製造するものである。絶縁体層の架橋処理については、導体の外周に、前記樹脂組成物を絶縁体層用材料とし、内部半導電層、外部半導電層と共に同時押出によりケーブルコアを形成し、次いで、架橋ゾーンで加熱することによって内部半導電層、外部半導電層とともに絶縁体層を架橋させる方法による。架橋ゾーンでの加熱温度は、200～280℃の範囲で選ぶことができる。

【0015】また、本発明の電力ケーブル接続部は、その形態によって製造方法が異なり、絶縁体の形成に際しては、テープモールド法では絶縁テープは押出成形法により製造され、押出モールド法では金型を用いる押出モールド成形法によって製造でき、補強絶縁体ブロックを用いる方法ではやはり金型モールド成形法によって、それぞれ製造される。

【0016】たとえば、押出モールド法では電力ケーブルの端部を略円錐状に切削加工した後、端部を対向させ、導体接続を行い、内部半導電層を形成した後に、押出モールドされた未架橋絶縁体層を形成する。その後、加圧下で加熱することによって、未架橋絶縁体層を架橋させて電力ケーブル接続部を得る。加熱温度は、通常、170～280℃の範囲で選ばれ、加熱時間は加熱温度により変るが、5時間～20時間の範囲で選ぶことができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下に記載の例に限定されるものではない。

【0018】〔実施例1～2、比較例1～2〕極性基グラフトポリエチレン（**）100重量部に対して、表1に記載の割合となるように有機過酸化物、酸化防止剤を配合してペレット状の架橋性樹脂組成物を得た。

** アクリル酸エチルおよび無水マレイン酸を低密度ポ

リオレフィン（密度0.920 cm³、メルトフローレート1.0 g/10分）にグラフト重合させて得られたエチレン系共重合体。エチレン系共重合体にしめるカルボニル基含有量は0.1重量%、無水マレイン酸含有量は0.01重量%。

【0019】断面積100 mm²の導体上に、厚さ0.7 mmの内部半導電層、表1に示す樹脂組成物を用いた厚さ3.5 mmの絶縁体層、厚さ0.7 mmの外部半導電層を3層同時に押出被覆してケーブルコアを得た。次いで、ケーブルコアを窒素ガス圧、10 kg/cm²、温度270℃の条件で加圧加熱して架橋を行った。さらに、常法に従って、金属遮蔽層およびシース層を順次設け、実施例1～2、比較例1～2の直流電力ケーブルを製造した。

【0020】＜評価＞実施例1～2および比較例1～2で得られた電力ケーブルに、導体温度が90℃になるように通電しながら以下の絶縁破壊試験および再加熱後に発生する水分量の測定を行った。結果を表1にあわせて示す。

【0021】負極性Imp破壊耐圧：有効長8 mの電力ケーブルに、負極性Impをスタート電圧を200 kVとして、20 kV/3回の割合でステップアップ昇圧して印加し、破壊電圧を測定した。

【0022】直流破壊耐圧：有効長8 mの電力ケーブルに、直流電圧をスタート電圧を60 kVとして10 kV/10分の割合でステップアップ昇圧して印加し、破壊電圧を測定した。

【0023】直流逆極性Imp重畳破壊耐圧：有効長8 mの電力ケーブルにImp電圧をスタート電圧を50 kVとして20 kV/3回の割合でステップアップ昇圧するとともに逆極性の直流電圧35 kV/mmを重畳して印加し、破壊電圧を測定した。

【0024】また、表1に示す樹脂組成物により50×50×10 mmのシートを作製して170℃、30分プレスし、同寸の架橋シートを得た。この架橋シートを160℃で9時間再加熱した後、発生した水分量をカルフィッシャー法により求めた。

【0025】

【表1】

| | | 実 施 例 | | 比 較 例 | |
|----------------------------|---------------------------------------|-------|-----|-------|-----|
| | | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 樹 脂 組 成 物 | 極性基グラフトポリエチレン | 100 | ← | ← | ← |
| | 2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチル パーオキシ)ヘキサン *1 | 2.0 | 2.0 | - | - |
| | ジクミルパーオキサイド | - | - | 2.0 | 2.0 |
| 重 量 部 | チオカルボン酸エステル系 酸化防止剤 *2 | 0.7 | 0.5 | 0.5 | - |
| | 4,4-チオビス(3-メチル-6-1 -ブチルフェノール) *3 | - | - | - | 0.3 |
| ケ ー ブ ル 特 性 | 絶縁体の架橋度(%) | 84 | 85 | 83 | 84 |
| | 負極性Imp 破壊電圧(kV/mm, 90℃) | 211 | 217 | 189 | 154 |
| | 直流破壊電圧(kV/mm, 90℃) | 223 | 229 | 191 | 191 |
| | 直流逆極性Imp 重畳破壊電圧 (kV/mm, 90℃) | 183 | 189 | 174 | 146 |
| 再加熱時発生水分量(ppm) | | 198 | 196 | 425 | 430 |

*1 日本油脂(株)製 パーヘキサ2,5B

*2 ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキル(C₁₂またはC₁₄)チオプロ
ピオニルオキシ)-5-1-ブチルフェニル]スルフィドを主成分とする
酸化防止剤;旭電化工業(株)製 アデカスタブAO-23

*3 大内新興(株)製 ノクラック300R

【0026】実施例1~2の樹脂組成物は、架橋剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、酸化防止剤としてチオカルボン酸エステル系酸化防止剤を用いているため、この樹脂組成物を架橋させて絶縁体層とした電力ケーブルは、直流破壊特性および負極性Imp破壊特性ともに良好で、架橋後再加熱したときの発生水分量が少ない。一方、比較例1の樹脂組成物は、樹脂成分は実施例1~2と同じものが用いられ、酸化防止剤としてチオカルボン酸エステル系酸化防止剤が配合されているが、架橋剤としてジクミルパーオキサイドを用いているために、直流破壊特性および負極性Imp破壊特性ともに劣り、架橋後再加熱したときの発生水分量が多い。また、比較例2の架橋性樹脂組成物は、架橋剤としてジクミルパーオキサイドを使用し、

酸化防止剤としてチオカルボン酸エステル系酸化防止剤以外のものを使用しているために、直流破壊特性および負極性Imp破壊特性ともに劣り、架橋後再加熱したときの発生水分量が多い。

【0027】

【発明の効果】本発明の電力ケーブルおよび電力ケーブル接続部に用いる樹脂組成物には、架橋剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、酸化防止剤としてチオカルボン酸エステル系酸化防止剤が配合されている。そのため、この樹脂組成物を架橋して得られる電力ケーブルおよび電力ケーブル接続部の絶縁体層は、直流破壊特性だけでなく、Imp印加時、極性反転時および直流逆極性Imp重畳時のすべての絶縁破壊特性に優れたものとなる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

H01B 3/44

技術表示箇所

D